

УДК 543.423: 577.17: 502.7:389.620

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРЯМОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРИИ ГОРНЫХ ПОРОД ПРОГРАММЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ GeoPT

А.И.Кузнецова, О.В.Зарубина
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
kuznets @igc.irk.ru

Поступила в редакцию 27 мая 2005 г.

Обсуждаются результаты оценки правильности определения Ag, B, Ge, Pb, Sn, Mo, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, V, Sc, Ba, Sr в серии горных пород 15-ти раундов Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) методом количественного атомно-эмиссионного анализа. Кроме критерия правильности Z' , предложенного в GeoPT, для оценки правильности использованы данные РФА, ААА, ИСП-МС методов, полученные в процессе тестирования. Эти оценки позволили признать результаты прямого АЭА в большинстве случаев удовлетворительными, а также выявить неудовлетворительные результаты, обсудить их причину и внести поправки в методики. Показано, что при использовании предложенного нами критерия Z'' , учитывающего зависимость допустимого стандартного отклонения от концентрации в виде $S = 0,035C^{0.8495}$, относительное расхождение между принятым в GeoPT и установленным АЭ – анализом содержанием не превышает 30%, если $Z'' \leq 2$, что позволяет признать этот критерий соответствующим требованиям для программ прикладной геохимии.

Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.

Автор более 160 печатных работ, в их числе три монографии.

Зарубина Ольга Васильевна – научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: почвоведение, аналитическая химия объектов окружающей среды.

Автор 15 публикаций.

Институт геохимии СО РАН в течение девяти лет принимает участие в Международной программе тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, организованной Международной ассоциацией геоаналитиков (IAG). Участие в Программах тестирования наряду с системой межлабораторного контроля считается необходимым при аккредитации аналитических лабораторий.

Образцы силикатных горных пород, представленные в Программе, охватывают широкий спектр по составу и содержанию элементов. Коллекция включает породы основного, среднего и кислого состава, от долерита, андезита до гранитов, а также донные морские грунты. Состав проб для раундов: 1-гранит, 2-туфф, 3-гранит, 4-долерит, 5-андезит, 6-гранит, 7-гнейс, 8-диорит, 9-сланец, 10-морской грунт, 11-долерит, 12-серпентинит, 13-лесс, 14-щелочной гранит, 15-морской грунт. В Программе участвуют многие лаборатории мира (до 80-ти лабораторий в последних раундах Программы), использующие различные

методы анализа. Для определения макрокомпонентов в большинстве лабораторий применяется рентгено-флуоресцентный метод (РФА), для микроэлементов – преимущественно масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Многие лаборатории представляют результаты 1-2 методов (РФА, ИСП-МС). Меньшее число лабораторий представляют результаты нескольких методов.

Задача настоящей работы состояла в анализе результатов, полученных АЭ - методом в Институте геохимии СО РАН при определении микроэлементов в 15-ти образцах Программы. Мы предполагали, что это позволит оценить общий уровень работы метода, выявить источники возможных погрешностей и устранить их причины. При обсуждении результатов использовали межлабораторное сравнение с данными других инструментальных методов, применяемых в Институте, так как известно, что совпадение результатов принципиально различающихся методов, для которых нельзя предполагать одинаковых матричных влияний, является общепринятым доказательством правильности оценки содержания. Сопоставление результатов прямого АЭ - метода и методов с мокрым разложением представляет особый интерес при определении элементов, для которых возможны проблемы, связанные с полнотой перевода в раствор. Все результаты были получены в виде независимого контроля до получения средних оценок содержаний Наблюдательным комитетом. Для результатов атомно-эмиссионного метода был принят критерий Z' , предложенный в Программе для оценки данных, используемых в исследованиях прикладной геохимии. Кроме этого критерия мы применили критерий качества, отличный от критерия Программы GeoPT, но соответствующий отраслевым требованиям при анализе горных пород.

В работе участвовали аналитики Зарубина О.В., Русакова В.А., Чумакова Н.Л. (АЭА), Воронова Т.М. (ААА), Смирнова Е.В. (ИСП-МС), Финкельштейн А.Л. (РФА).

Условия тестирования GeoPT

Условия участия в Программе указаны в [1 - 3]. Согласно Протоколу Программы результаты анализа участников оценивают с помощью критерия Z в виде:

$Z = X - X(a) / H(a)$, где X - результат анализа, $X(a)$ - принятое содержание в исследуемом образце, $H(a)$ - допустимая характеристика погрешности результата.

В Программе в качестве $X(a)$ принята робаст-

ная оценка центра распределения результатов, представленных участниками. При ее расчете учитываются все результаты, но аномальным значениям придается меньший вес. В согласованном протоколе программы GeoPT в качестве допустимого значения $H(a)$ была принята модель зависимости стандартного отклонения от концентрации в виде функции, предложенной Хорвитцем [4].

$$H(a) = 0.01 C^{0.8495} \quad (1)$$

При расчете значения $H(a)$ и C выражаются в долях ($1 \text{ мг/кг} \equiv 10^{-6}$).

Лаборатории, участвующие в тестировании, должны указать категорию результатов – 1-ю для результатов, используемых в исследованиях в «чистой» геохимии, 2-ю - применяемые в прикладной геохимии. В последнем случае допустимое значение $H(a)$ удваивается, и критерий правильности рассчитывается в виде Z' :

При оценке результатов принято, что при:

$Z' \leq \pm 2$ - результаты удовлетворительны;

$\pm 2 < Z' \leq \pm 3$ - качество измерений вызывает сомнение и требует обсуждения;

$Z' \geq \pm 3$ - результаты неудовлетворительны.

По условию Программы, если $Z' \geq \pm 3$, то в методике анализа существует неприемлемый источник погрешностей, и требуются дополнительные исследования. Если же большинство Z' находятся в интервале $\pm 2 \leq Z' \leq \pm 3$ и лишь несколько результатов за пределами этой границы, то считают, что методика работает правильно, так как « Z' -значения не могут быть строго интерпретированы как допустимые пределы» [3].

Оценка качества результатов атомно-эмиссионного анализа

По условиям тестирования в Наблюдательный комитет участвующая организация должна представить один результат для каждого элемента с указанием метода анализа. Но с целью контроля и уточнения аналитической схемы, применяемой в Институте, образцы Программы анализировали всеми действующими методами элементного анализа. Микроэлементы (Ag, B, Ge, Pb, Sn, Mo, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, V, Sc, Ba, Sr) определяли АЭ-, АА-, ИСП-МС-, РФ- методами. Для формального участия отбирали результаты методов, обеспечивающих лучшие метрологические характеристики, и при равных условиях предпочтение отдавалось многоэлементному и прямому методам. Одним из них является АЭ - метод, используемый в Институте длительное время в условиях аттестованных количественных методик [5, 6]. Достоинством метода является, прежде всего, сравнительно низкая сто-

имость анализа при достаточно хорошей точности результатов количественных методик. Это является важным сочетанием для многих программ прикладной геохимии, позволяющим решать задачи исследования, т.е. качество и стоимость анализа соответствуют цели исследования. Известно, что высокие требования к точности результатов в программах «чистой» геохимии сопровождаются значительным возрастанием стоимости анализа. Кроме того, нами АЭ - методом определяются некоторые «трудные» элементы: Ag, B, Sn, Mo, Tl. Эти элементы, по определению Поттс'а, относятся к числу «трудноопределяемых» [7].

Обобщенные данные, характеризующие результаты участия атомно-эмиссионных методик, применяемых в Институте геохимии СО РАН в Программе по критериям GeoPT, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Обобщенные характеристики результатов участия атомно-эмиссионного метода в 15-ти раундах программы GeoPT

Элемент	N	N1	n	n2
Ba	15(1)	13	10	4
Co	13	13	12	1
Cr	15	15	9	6
Ni	14(1)	14	8	6
Pb	13	15	11	2
Sc	14	12	8	4
Sn	11(1)	15	9	2
Cu	14(1)	15	10	4
Ge	4(1)	15	4	-
Mo	8(1)	15	6	2
Sr	15	12	9	3
V	13(1)	13	9	4
Zn	15	15	12	3
Ag	-	15	-	-
B	-	15	-	-
Tl	10	7	4	-

Примечание: N-число образцов с оценкой среднего содержания, в том числе число образцов с предварительной оценкой (в скобках), N1-число представленных результатов АЭ - анализа, n- общее число результатов с оценкой $Z' \leq \pm 2$ и $\pm 2 < Z' < \pm 3$, n2-число «промахов» с оценкой $Z' \geq \pm 3$. Прочерк означает, что для образцов не установлено среднее содержание.

Обсуждение их, прежде всего, позволяет называть элементы, для которых во многих образцах Наблюдательному комитету Программы не удалось оценить среднее содержание. Это Ag и B, для которых ни для одного из раундов не были получены оценки среднего содержания либо из-за недостаточного числа результатов, представленных участниками тестирования, либо из-за

асимметричности распределений. Не для всех раундов были получены оценки для Ge, Mo, Sn, Tl. Нами атомно-эмиссионным методом Ge, Mo, Sn были определены во всех образцах Программы, Tl - в большинстве раундов. Содержание Tl в отдельных образцах было ниже предела обнаружения методики (0,03 мг/кг). В табл. 1 указано также число «промахов» n2, т.е. результатов с оценкой $Z' \geq \pm 3$.

Данные в табл. 1 позволяют указать элементы, для которых общее число результатов с оценкой $Z' \leq \pm 2$ и $\pm 2 < Z' < \pm 3$ составляет 70 – 100 %. Это элементы, определяемые в условиях методики [5] - Pb, Sn, Cu, Mo, Zn, Ge, Tl. Число «промахов» для них было невелико в тех случаях, когда среднее содержание было установлено. При отсутствии этой оценки наши результаты обычно находились в центре распределения всех представленных результатов.

Анализ межлабораторных результатов для Ge, Pb, Sn, Mo. Содержания этих элементов определяли с использованием АЭ -, АА -, ИСП-МС - методов, причем для Ge, Pb, Sn, Mo в Наблюдательный комитет представляли результаты АЭ-метода (табл. 2). В большинстве раундов для этих элементов $Z' < \pm 3$.

Для свинца лучшие результаты в условиях применяемых методик получены АЭ – методом. Неудовлетворительные результаты АА – метода обусловлены методической недоработкой (не используется модификатор). Результаты АЭ – метода совпадают с результатами ИСП – МС метода в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности АЭ – метода. Отметим совпадение результатов АЭ - ИСП-МС методов для образца GeoPT-6 и их более высокое значение по сравнению с принятым средним содержанием.

Для олова результаты АЭ – метода в некоторых образцах выше, чем результаты ИСП-МС - метода. Наши исследования показали, что несогласованность содержаний олова, установленных методами с химическим разложением и прямыми методами, вероятно, связана с неполнотой извлечения олова [8]. С неполнотой разложения мы связываем заниженную оценку среднего содержания для GeoPT-6 и результат ИСП-МС метода [9].

Молибден не является элементом, рутинно определяемым ИСП-МС методом, вероятно, потому результаты этого метода отличаются от установленных содержаний в образцах GeoPT - 4 и 7. Промах результата АЭ – метода в GeoPT-13, возможно, связан с тем, что для среднего содержания получена только предварительная оценка содержания.

Таблица 2

Межлабораторное сравнение результатов определения Ge, Pb, Sn, Mo, мг/кг

GeoPT	Ge			Pb				Sn			Mo		
	X(a)	AЭ	ИСП-МС	X(a)	AЭ	AA	ИСП-МС	X(a)	AЭ	ИСП-МС	X(a)	AЭ	ИСП-МС
1	-	1,35*	-	8,20	8,0*	-	-	4,9	6,4*	-	-	0,35*	0,9
2	-	0,95*	-	-	3,5*	17	3,4	-	1,2*	-	-	-	-
3	-	1,04*	-	22,5	19*	17	22	20	19,4*	20	1,86	1,46*	-
4	-	1,2*	-	13,12	11,5*	-	17,4	17,73	18*	17,73	3,05	3,35*	4
5	1,03	1,1*	1,1	9,85	9,2*	17	7,08	1,6	1,66*	-	1,21	1,46*	-
6	1,5	1,74*	1,1	36,25	55*	25	55,3	11,45	24*	4,0	1,98	2,3*	-
7	-	<0,8*	1,09	14	10,0*	16	15,8	-	0,9*	-	1,70	1,6*	0,9
8	-	1,17*	-	14,1	18*	17	14,25	2,42	2,7*	2,16	-	1,27*	1,22
9	-	1,6*	-	28,22	26,8*	34	29,2	2,72	3,75*	2,65	-	0,55*	0,55
10	-	1,4*	1,3	20,15	26*	31	23	3,00	4,9*	3,48	1,37	1,8*	1,67
11	2,03	1,7*	2,07	4,66	4,75*	9,7	3,89	2,00	2,3*	-	-	0,72*	0,6
12	1,20	1,2*	1,29	-	1,88*	-	1,48	-	1,02*	-	-	0,94*	-
13	-	0,58*	-	11,34	10,5*	32	-	-	1,35*	-	1,4	0,75*	-
14	-	6,9*	6,7	64,8	64,2*	75	60,55	47,4	53*	66,1	-	0,5*	-
15	-	1,19	1,84	17,4	16,4*	25	15,9	1,6	2,33*	-	1,47	2,31*	-

Примечание: прочерк означает, что для образца не установлено среднее содержание или не установлено данным методом.

* - результаты, представленные в Наблюдательный комитет GeoPT.

Среднее содержание Ge установлено только в пробах 4-х раундов, и результаты АЭ - метода удовлетворительны. Доказательством удовлетворительного качества является совпадение в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности результатов АЭ – и ИСП-МС методов.

Анализ межлабораторных результатов для Cu и Zn. При представлении в Наблюдательный комитет Программы результатов для Cu и Zn учитывали пределы обнаружения методов, а при равных условиях – совпадение результатов разных методов. Такой же подход использовали и для других элементов.

Таблица 3

Межлабораторное сравнение результатов определения Cu и Zn, мг/кг

GeoPT	Cu				Zn			
	X(a)	AЭ(A(Z'))	AA	ИСП-МС	X(a)	AЭ(A(Z'))	AA	ИСП-МС
1	16,28	24,0(4,49)	19,5	-	39,9	52(3,6)	43	-
2	61,55	61,5(-0,01)	71	-	74,4	65(-1,56)	80	-
3	5	9,4(7,01)	6	-	68,42	53,6(-2,56)	61,6	-
4	63	59(-0,74)	63,5	70,69	113	122(1,02)	117,8	-
5	30,2	37,0(2,34)	36	30	66,9	79(-2,34)	72	-
6	3,3	6,0(6,12)	-	3	149,2	170(1,85)	139	77
7	30	35(1,8)	33	28,1	80,3	75(-0,8)	87	76
8	27,3	32(1,8)	33	28,7	69,5	62(-1,3)	61	60,6
9	39,6	50(2,9)	45	50	111,2	120(1,01)	100	110
10	23,1	39(3,5)	31	27	94,2	160(8,66)	98	102
11	27,3	31(1,4)	-	36,6	133,6	118(-1,5)	128,4	151
12	-	14,2	6	8,4	38,84	70,5(8,8)	41	32,3
13	11,31	11,2(-0,1)	13	-	34,4	34,2(-0,1)	32	-
14	5,46	5,9(0,6)	8,6	4,5	91	70(-3,0)	78	109,7
15	59,4	73,1(2,6)	65	73,33	92,6	97,6(0,7)	106	91,62

Примечание: прочерк означает, что для образца не установлено среднее содержание или не установлено данным методом.

* - результаты, представленные в Наблюдательный комитет GeoPT.

«Прوماхи» в результатах АЭ - метода для Си в большинстве образцов мы связываем с возможными загрязнениями при определениях содержаний, близких к пределу обнаружения методики (табл. 3). Это образцы GeoPT - 3, 6. Вероятно, результат для образца 12 без установленного среднего содержания также завышен, так как результаты двух других методов совпадают. В связи с этим предел обнаружения АЭ - методики был изменен в сторону увеличения. Возможно, влияние загрязнения медью проявляется и в других методах. Отметим, что результаты для GeoPT - 9, 10 для трех методов различаются в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности АЭ - метода, но не совпадают со средним содержанием. Результаты, представленные в Наблюдательный комитет на формальной основе в табл. 3 и последующих таблицах, подчеркнуты.

В Наблюдательный комитет для Zn представляли результаты АА - метода, приоритетного для этого элемента. Все результаты метода ближе к принятым средним содержаниям по сравнению с результатами других методов. Результаты АЭ - метода совпадают с результатами АА - и ИСП-МС в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности для всех образцов, кроме GeoPT 10 и 12. Отметим «промахи» результатов ИСП-МС для образцов GeoPT - 6 и 11.

Анализ межлабораторных результатов для Cr, Ni, V, Sc, Ba, Sr. Число «промахов», т.е. число образцов, для которых получен результат с

оценкой $Z' \geq 3$, для этих элементов, определяемых в условиях методики [6], составляют от 3 до 6. Для этих элементов выполнен анализ причин неудовлетворительных результатов. Последние могут быть связаны с выполнением измерений в области предела обнаружения методики, с матричным влиянием, с погрешностями в градуировке. Возможной причиной может также быть неоднородность распределения элементов, проявляющаяся при недостаточном размере аналитической пробы, и загрязнениями ее в процессе анализа. Мы считаем, что перечисленные причины обусловили промахи при определении Cr, Ni, V. При использовании методов мокрой химии неправильная оценка содержания может быть связана с неполнотой разложения.

Причиной «промахов» для Cr, Ni, V в случае АЭ - анализа может быть влияние неоднородности распределения при использовании ограниченной аналитической пробы. Выполненные нами ранее оценки представительной навески дали значение 0,3-0,6 г в зависимости от состава, т.е. существенно выше, чем используется нами в рутинных условиях (0,1 г). В большей степени влияние неоднородности проявляется при определении Cr, V, Ni [10]. Для выяснения причин неудовлетворительных результатов для Cr, Ni, прежде всего, сопоставляли результаты разных методов, применяемых в Институте геохимии. В табл. 4 приведены содержания Cr, Ni и V, установленные разными методами.

Таблица 4

Межлабораторное сравнение результатов определения Cr, Ni, V в породах GeoPT, мг/кг

GeoPT	Cr				Ni				V			
	X(a)	АЭА(Z')	АА	ИСП-МС	X(a)	АЭА(Z')	АА	ИСП-МС	X(a)	АЭА(Z')	АА	ИСП-МС
1	34,52*	35,7(0,36)	35*	-	16,87	15,6(-0,72)	12,5*	-	37,37	37,6(0,07)*	<50	-
2	27,65*	40,4(4,75)	30*	-	13	15,0(1,41)	14,5*	-	222,2	285,0(3,9)	212*	-
3	9,22*	10,5(1,17)*	27	-	6,9	3,2(-4,47)*	7	-	6	4,5(-1,99)*	<50	-
4	97*	140(5,5)*	139	-	51,77	74(4,86)	58*	-	339,3	420(3,57)	340*	-
5	40,89*	79(4,87)	58*	-	32,36	56,4(7,86)	45*	-	106,4	145,0(4,6)	110*	-
6	18,6*	17(-0,84)*	<20	-	-	<5	-	-	-	<3	<50	-
7	181,58*	158(-1,77)	143*	-	59,6	66,7(1,36)	73*	-	96,5	100(0,4)*	-	-
8	54,7*	59(0,89)	52*	-	21	19,9(-0,52)*	26	-	82,7	83,2(0,1)	90*	-
9	70,87*	96(4,2)	67*	-	39,8	56,9(4,7)	47*	-	129,35	153,4(2,4)	140*	-
10	60,6*	65(0,77)	50*	-	43,8	50(1,55)	55*	50	87,6	80(0,5)	100*	81
11	38,4*	68(8,44)*	38,4	47,5	15	14,6(-0,25)	16,8*	17,5	447,8	482(1,2)	450*	576,7
12	2788*	2340(-3,3)	2800*	2880	2240	2235(0,04)	2600	2115	32,91	27(-1,9)	<50	46,7*
13	105,7*	100(-0,68)	88*	-	42,71	60(4,45)	47*	-	37,56	35(-0,7)*	<50	-
14	195,7*	200(0,30)	124*	211,3	15	17(1,25)	10*	26,4	-	<3	<50	3,65
15	77,4*	89(1,81)*	61	-	29	40(3,95)	39,5	42,16	197,9	264(4,4)*	190	251

Очевидно, что результаты АЭ - анализа для хрома завышены для образцов 2, 9, 11 раундов (туфф, сланец, долерит), так как результаты других методов для этих образцов ближе к принятым содержаниям и различаются между собой в пределах воспроизводимости измерений. Занижено содержание хрома в серпентините (12 раунд). С другой стороны, для образцов GeoPT - 4 и 7 результаты атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов практически совпадают, но отличаются от принятых средних содержаний. За исключением названных проб, в целом, результаты атомно-эмиссионного анализа ближе к принятым содержаниям, чем результаты АА - метода (GeoPT 3, 10, 13, 14). Промехи для того и другого метода были в оптимальной области концентраций, т.е. для содержаний выше утроенного предела обнаружения, а удовлетворительные результаты - для содержаний, близких к пределу обнаружения. Можно предположить, что это связано с особенностями минералогического состава самих образцов. По нашим данным, при использовании мокрого разложения хром не всегда полностью вскрывается. Увеличение размера аналитической пробы могло бы, вероятно, улучшить правильность результатов методов, использующих ограниченную аналитическую пробу. Для АЭ - метода возможно увеличение числа параллельных измерений. Число «промахов» АЭ - анализа для Ni, как и для Cr, составляет 40-43 % от числа результатов с оценкой среднего содержания. Неудовлетворительные результаты установлены для содержаний на пределе обнаружения методики (раунд 3) и в оптимальной области содержаний (раунды 4, 5, 13). Результаты АА-анализа завышены в раундах 5 и 12, а промах в 14-м раунде, очевидно, связан с определением на пределе обнаружения методики, составляющим 10 мг/кг. Отметим, что результаты АА-, ИСП-МС - и АЭ-методов в 10-м и 15-м раундах совпадают между собой в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности, но отличаются от принятого содержания.

Большинство данных для ванадия в образцах GeoPT получено АЭ - методом. Предел обнаружения ванадия АА-методом с пламенной атомизацией составляет 50 мг/кг. и по этой причине в пяти образцах результаты не были получены. Результаты ИСП-МС по разным причинам не были получены в большинстве образцов, а в образцах GeoPT 11 и 12 завышены. Анализ межлабораторных данных позволяет сделать заключение, что при содержании ванадия меньше 30-50 мг/кг при выборе метода анализа предпочтение следу-

ет отдать АЭ - методу, а при более высоких содержаниях АА - методу.

Можно сделать общий вывод, что для правильного определения содержания Cr, Ni, V в горных породах необходимо использовать достаточную аналитическую пробу и выполнять межлабораторный контроль. Следует подчеркнуть, что влияние неоднородности распределения при определении микроэлементов является частью общей проблемы пробоотбора и пробоподготовки.

Анализ межлабораторных результатов для Sc, Ba, Sr

Участие в программе тестирования позволило нам выявить погрешности в определении Sc атомно - эмиссионным методом. Мы предполагаем, что большинство результатов, представленных участниками Программы и использованных при оценке принятого содержания, были получены ИСП-МС - методом, рутинным при определении этого элемента во многих лабораториях мира. Распределения результатов, представленных участниками во всех раундах, обычно симметричны, и число результатов достаточно для оценки среднего содержания. Результаты ИСП-МС - метода, полученные в Институте геохимии СО РАН, для большинства раундов совпадают с принятыми содержаниями. Анализ данных, представленных в табл. 5, позволяет считать, что результаты АЭА в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности метода совпадают с принятыми значениями и с результатами ИСП-МС-метода для большинства образцов с содержаниями, меньше 10 мг/кг. Для более высоких содержаний в образцах GeoPT - 2, 4, 5, 14, 15 результаты АЭА завышены. Для содержаний более 10 мг/кг было предложено использовать аналитическую линию 326.99 нм.

Пределы обнаружения Ba и Sr в рамках методики [6] составляют 80-100 мг/кг. Для образца 12-го раунда выполняли отдельную регистрацию области спектра с линиями Ba 321.0, Sr 460.7 нм. Два промаха (раунды 3 и 12) при определении Sr связаны, вероятно, с определениями в области, близкой к пределу обнаружения, но результат АЭ - метода для образца 4-го раунда завышен в оптимальной области. И хотя в целом результаты для Sr в большинстве раундов удовлетворительны (промахи в 3-х раундах), при определении Sr необходимо продолжать межлабораторный контроль результатов с использованием РФА - метода.

Промехи для Ba обнаружили в оптимальной области анализа, при этом три результата были

завышены относительного принятого содержания, занижен один. Мы связываем это с условиями регистрации линии Ba 307.1 нм на приборе ДФС-13 с обратной линейной дисперсией

0,4 нм/мм. Был сделан вывод о необходимости внести изменение в методику и использовать линию Ba 321.0 нм с одновременной регистрацией спектра спектрографом ДФС-8.

Таблица 5

Сравнение результатов определения Sc, Sr, Ba атомно-эмиссионным и ИСП-МС методами, мг/кг

GeoPT	Sc			Sr					Ba			
	X(a)	АЭА (Z')	ИСП-МС	X(a)	АЭА (Z')	РФА	ИСП-МС	ААА	X(a)	АЭА (Z')	РФА	ИСП-МС
1	6,28	6,64 (0,47)	5,2*	88,22	75(-1,83)	88*	100	113	356,5	340(0,48)	235	325*
2	32,69	52,6 (6,4)	34*	104,76	100(0,48)	90	132	113*	131,4	154(2,23)	105*	117
3	4,48	5,15(1,17)*	3,95	88,53	130(5,46)	82	97	110*	535	580(1,34)	471	460
4	28,21	41 (4,7)*	27,54	403,7	560(6,2)	431	366	424*	341	380(1,71)*	311	389,7
5	13,48	22 (2,9)	12*	545,4	560(0,58)	584*	441	540	322,3	500(8,5)	298*	281
6	-	<3	<1	11,21	<80	14*	7,5	<50	28,75	<80	<40	21*
7	13,93	16,9 (2,0)	13,2*	363,5	370(0,29)	365*	333	170	908	1100(3,67)	815	957*
8	19,1	21,7 (1,32)	20,3*	99,9	83(-2,1)	102*	107,2	-	360,8	400(1,67)	325*	402
9	22,1	28,4 (1,93)	14*	130,89	130(0)	136*	140	130	477,24	410(-2,24)	445*	463
10	11,1	11 (0)	10,1*	502,8	513(0,35)	506	507	640	493,5	370(3,96)	450	467*
11	42,4	40,0 (-0,62)*	53,36	226,8	215(-0,75)	227*	243,6	260	309,2	430(5,76)	357*	309,8
12	6,77	6,8 (0,073*)	3,56	7,65	2,4(-5,2)*	-	6,64	<50	9,2	10,3(1,01)*	-	3,47
13	5,93	6,5 (0,79)*	-	278,5	280(0,10)	276*	-	-	200,97	230(0,07)	175*	-
14	9,37	17 (3,2)*	12,9	13	<80-<80	40	18,8	-	13	<80-<80	<20	15,88*
15	23,8	40,0 (6,6)*	-	361,8	360(0,045)	385*	562,7	380	272,6	380(0,39)	296*	325

Примечание: прочерк означает, что для образца не установлено среднее содержание или не установлено данным методом

* - результаты, представленные в Наблюдательный комитет GeoPT.

Критерии правильности для исследований в прикладной геохимии

При формулировании критерия правильности в выполняемых геохимических программах допустимая погрешность должна соответствовать решаемой задаче, т.е. это должен быть критерий «соответствия цели» (fitness-for-purpose), характеризующий допустимую в данном исследовании внутрилабораторную прецизионность. При обсуждении Протокола программы GeoPT рассматривались разные способы установления $H(a)$, в частности, на основе законодательства (ГОСТы), по некоторой принятой модели прецизионности и др. [3]. Окончательно в Программе была принята зависимость, ранее предложенная Хорвитцем [4] на основе межлабораторных результатов, полученных при контроле содержания пестицидов, микроэлементов и токсинов в пищевых продуктах. Она основана на результатах, независимых от таких влияний, как погрешность пробоотбора и загрязнение проб. Использование функции Хорвитца для оценки правильности результатов в программе GeoPT в настоящее время обсуждается. Вероятно, она является слишком общей для высоких и низких концентраций [3].

Такое обсуждение позволило нам предполо-

жить, что зависимость $H(a)=f(c)$, используемая в программе GeoPT, не учитывает главный источник аналитических погрешностей, обусловленный распределением определяемого компонента в веществе пробы [6]. Поэтому совокупность экспериментальных данных, по которым строятся корреляции относительного стандартного отклонения от концентрации $S/C=f(C)$ на основе большого объема аналитической информации, отчетливо разделяется на две группы – для микро- и макрокомпонентов [11, 12]. В области высоких содержаний (для горных пород для концентрации более 0,1%) наблюдается быстрый рост относительного стандартного отклонения с уменьшением концентрации, в области низких содержаний увеличение S/C с уменьшением концентрации выражено слабее. Это различие в характере зависимости $S/C = f(C)$ для микро- и макрокомпонентов по мнению [11, 12] связано с неоднородным распределением микроэлементов как в горных породах, так и в водных пробах. Если при определении макрокомпонентов основной вклад в погрешность результатов вносят случайные аналитические погрешности, то при определении микроэлементов дополнительные погрешности в результаты измерений вносит неоднород-

ность распределения. Это относится не только к атомно-эмиссионному методу с дуговым возбуждением, но и к другим современным методам, использующим ограниченную аналитическую пробу (ИСП-МС). Превышение допустимой погрешности по критерию, предлагаемому в Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий, установлено и при определении микроэлементов рентгено-флуоресцентным методом, использующим большую аналитическую пробу (1,2 г) [13]. Авторы указанной работы согласны с выводом, сделанным в [6] о «строгости» критерия GeoPT для микроэлементов. Действительно, зависимость $H(a)=f(c)$, основанная на функции Хорвитца, является слишком строгой при определении микроэлементов и, напротив, превышает допустимые значения относительного стандартного отклонения воспроизводимости при определении макрокомпонентов в геохимических пробах по [14].

Поэтому нами были предложены аппроксимации зависимости $S=f(C)$ в качестве допустимого стандартного отклонения отдельно для высоких (макрокомпоненты) и для низких концентраций (микроэлементы) [15]:

$$\begin{aligned} S &= 0,005C^{0,5}, \text{ если } C > 0,1\% \\ S &= 0,035C^{0,8495}, \text{ если } C \leq 0,1\% \end{aligned} \quad (2)$$

В соответствии с данной аппроксимацией, допустимое относительное отклонение S для микроэлементов (0,1-100 мг/кг) изменяется от 0,39 до 0,14 (39-14%), что для большинства элементов не превышает допустимых значений по МИ-74 [16] (табл.6).

Таблица 6

Допустимые значения относительного стандартного отклонения для аппроксимаций (1) и (2)

Концентрация	(1)	(2)
0,1 мг/кг	22,6	39,8
1 мг/кг	16,0	28,1
10 мг/кг	11,4	19,9
100 мг/кг	8,0	13,8
0,1 %	5,6	15,0
1 %	4,0	5,1
10 %	2,8	1,6
100 %	2,0	0,51

В условиях аппроксимации (2) были рассчитаны значения критерия Z'' для всех элементов, определяемых АЭ – методом. В табл. 7 в качестве примера приведено сопоставление критериев Z' и Z'' для кобальта. Здесь же указаны допустимые значения стандартного отклонения по аппрок-

симациям (1) и (2), соответственно $2H(a)$ и S , и установленные значения относительного расхождения между установленным АЭ – методом содержанием X и принятым $X(a)$ средним содержанием $X-X(a)/X(a)$. В табл. 8 сопоставляются значения Z' и Z'' и величины $X-X(a)/X(a)$ для Cr, Ba и Sr.

Представленные данные, а также аналогичные оценки для других элементов, позволяют считать, что если $Z'' \leq 2$, то относительное расхождение содержаний между принятым средним содержанием и установленным АЭ - анализом не превышает 0,3. Для микроэлементов это является допустимым при анализе горных пород с учетом неоднородности распределения микроэлементов и погрешности пробоотбора.

Заключение

Оценка качества микроэлементного анализа (Ag, B, Ge, Pb, Sn, Mo, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, V, Sc, Ba, Sr) для 15-ти образцов горных пород Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT в сочетании с межлабораторным контролем по данным методов, используемых в Институте геохимии СО РАН (РФА, ААА, ИСП-МС, АЭА), позволило признать результаты прямого АЭА в большинстве случаев удовлетворительными при определении Ge, Pb, Sn, Mo, Zn, Co, B, то же время для других элементов (Cu, Sc, Ba, Sr) были выявлены ошибки в оценке предела обнаружения и обоснована необходимость внести поправки в методики. Мы считаем, что для Cr, Ni и V неудовлетворительные результаты могут быть связаны с особенностями минералогического состава проб и ограниченной массой аналитической пробы при неоднородном распределении элемента. Для методов с разложением проб (ААА, ИСП-МС) – с неполнотой разложения (Sn, Cr, Ni, V). Прямым АЭ - методом во всех 15-породах были определены Ag и B, для которых не были установлены средние содержания по результатам участников Программы.

Используемый в GeoPT критерий правильности Z' является слишком «строгим» при определении микроэлементов, так как не учитывает влияние неоднородности распределения аналита, проявляющееся в увеличении погрешности внутрилабораторной прецизионности. Выполненные оценки по предложенному нами критерию Z'' на основе аппроксимации зависимости стандартного отклонения от концентрации в виде $S=0,035C^{0,8495}$ позволяют считать, что для исследованных элементов относительное расхождение содержаний между принятым средним содержанием и установленным АЭ - анализом не превышает

0,3, если $Z'' \leq 2$. Для микроэлементов это значение является допустимым при анализе горных пород [14] и не превышает относительной по-

грешности измерений, указанной в аттестатах методик.

Таблица 7

Расчет критериев Z' и Z'' и относительного расхождения $[X-X(a)]/X(a)$ между принятым средним содержанием кобальта в GeoPT и установленным АЭ-анализом

№ раунда	X(a)	X	2H(a)	S	Z'	Z''	$[X-X(a)]/X(a)$
1	6,67	6,48	0,8	1,40	-0,24	-0,14	-0,03
2	24,41	29,9	2,42	4,22	2,27	1,30	0,22
3	2,0	1,7	0,28	0,50	-1,04	-0,59	-0,15
4	44,8	48	4,0	7,08	0,80	0,45	0,07
5	18,68	25,8	1,80	3,37	3,71	2,12	0,38
6	-	<2	-	0,00	-	-	-
7	19,5	18,98	2,0	3,49	-0,26	-0,15	-0,03
8	13,5	12,2	1,46	2,55	-0,89	-0,51	-0,10
9	29,11	35,0	2,80	4,91	2,11	1,21	0,20
10	12,49	9,3	1,36	2,39	-2,35	-1,33	-0,26
11	38,6	42,0	3,56	6,24	0,96	0,55	0,09
12	106,4	128,0	8,40	14,76	2,57	1,46	0,20
13	5,95	7,2	0,72	1,27	1,74	0,98	0,21
14	-	<1/<2	-	-	-	-	-
15	23,7	24,0	2,4	4,12	0,13	0,07	0,01

Примечание: 2H(a) и S-значения допустимого стандартного отклонения по аппроксимации (1) и (2).

Таблица 8

Сравнение значения критериев Z' и Z'' и относительного расхождения между принятым в GeoPT и установленным содержанием Cr, Ba, Pb

№ раунда	Cr			Ba			Pb		
	Z'	Z''	$[X-X(a)]/X(a)$	Z'	Z''	$[X-X(a)]/X(a)$	Z'	Z''	$[X-X(a)]/X(a)$
1	0,36	0,21	0,03	-0,70	-0,40	-0,05	-0,21	-0,12	-0,02
2	4,75	2,71	0,46	2,24	1,28	0,17	-	-	-
3	1,21	0,69	0,14	1,36	0,78	0,08	-1,55	-0,89	-0,16
4	5,51	3,15	0,44	1,72	0,98	0,11	-1,14	-0,65	-0,12
5	8,74	4,99	0,80	11,93	6,81	0,80	-0,58	-0,33	-0,07
6	-0,84	-0,48	-0,09	5,50	3,14	0,53	5,55	3,17	0,52
7	-1,73	-0,99	-0,13	3,68	2,11	0,21	2,57	1,47	0,28
8	0,90	0,51	0,08	1,65	0,94	0,11	2,57	1,47	0,28
9	4,20	2,41	0,35	-2,23	-1,27	-0,14	-0,52	-0,30	-0,05
10	0,50	0,28	0,04	-3,98	-2,27	-0,25	2,84	1,63	0,29
11	9,12	5,20	0,84	6,29	3,58	0,42	0,15	0,09	0,02
12	-3,35	-1,93	-0,16	1,02	0,58	0,12	-	-	-
13	-0,68	-0,39	-0,05	2,00	1,15	0,14	-0,67	-0,38	-0,07
14	0,30	0,17	0,02	-	-	-	-0,11	-0,06	-0,01
15	1,81	1,03	0,15	5,71	3,27	0,39	-0,56	-0,32	-0,06

ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson M.. The international harmonized protocol for proficiency testing of (chemical) analytical laboratories (Technical report)/ Thompson M., Wood R.// Pure and Appl. Chem. 1993. V.65, № 9. P.2123-2144

2. Thompson M. GeoPT1. International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories – Report on Round 1(July 1996)/M.Thompson, P.J.Potts and P.C.Webb//Geostandards Newsletter. 1996. V.20, № 2. P. 295.

3. Thompson M. GeoPT™. Protocol for the operation of Proficiency testing scheme // International Association of Geoanalysts. 2002.
4. Horwitz W. Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs // Anal. Chem., 1982. V.54, №1, P. 67A-76A
5. Кузнецова А.И. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn в геохимических материалах методом атомно-эмиссионной спектрографии / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №12. С.2183-2190.
6. Кузнецова А.И. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб/ А.И.Кузнецова, В.А.Русакова, О.В.Зарубина // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №10. С.1014-1019.
7. Potts Philip J. A perspective on the evolution of geoanalytical techniques for silicate rocks // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1998. V.22. P. 57-68.
8. Чумакова Н.Л. Определение олова в геохимических стандартных образцах прямым атомно-эмиссионным методом./ Н.Л.Чумакова А.И.Кузнецова // Аналитика и контроль, 2001. Т.5, №2. С.157-161
9. Kuznetsova A.I. Determination of "Difficult" Elements Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl and W in Geochemical Reference Samples and Silicate Rocks of the GeoPT Proficiency Testing Series by DC Arc Atomic Emission Spectrometry./ A.I.Kuznetsova, N.L.Chumakova // Geostandards Newsletter : The Journal of Geostandards and Geoanalysis..2002. V.26, №3. P.307-312.
10. Кузнецова А. И. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно – эмиссионного анализа./ А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова // Журн. Аналит. Химии. 1990. Т.45, № 2. С.301-308.
11. Хитров В.Г. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В.Г.Хитров, Т.Е.Белоусов, Н.А.Божевольнова и др.. М.: Наука. 1985. 301с.
12. Ветров В.А. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал/ В.А.Ветров, А.И.Кузнецова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
13. Vendemiato M.A. et al. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-Ray fluorescence spectrometry / Geostandards Newsletter. 2001. V.25, №2-3. P.283-291.
14. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. Под редакцией Остроумова Г.В.- М.: Недра, 1979, 400 с.
15. Кузнецова А.И. Оценка результатов атомно-эмиссионного анализа почв и донных грунтов по критериям качества, принятым в исследованиях прикладной геохимии/ А.И.Кузнецова, О.В.Зарубина // Аналитика и контроль, 2004. Т.8, №2. С.44-151.
16. Методические указания № 74. НСАМ. Управление качеством аналитических работ. М., 1997.

* * * * *

INTER-LABORATORY QUALITY CONTROL OF DIRECT ATOMIC-EMISSION ANALYSIS WITH A SERIES OF ROCKS FOR THE TESTING PROGRAMME OF GeoPT GEOANALYTICAL LABORATORIES

A.I.Kuznetsova, O.V.Zarubina

The paper provides the results of evaluating the accuracy of Ag, B, Ge, Pb, Sn, Mo, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, V, Sc, Ba, Sr determinations in the series of rocks. Evaluation proceeded through 15 rounds of the International testing programme of geoanalytical laboratories (GeoPt) by the method of quantitative AEA. In addition to the Z' accuracy criterion proposed in GeoPT, the data of XRF, AAA and ICP-MS methods obtained in the testing programme were used for the accuracy evaluation. In most cases these estimates allowed to consider the results of direct AEA as satisfactory and also to reveal the unsatisfactory results, to discuss their cause and correct the techniques. It was shown that when employing the proposed Z' criterion, taking into account the dependence of the standard deviation on the concentration expressed as $S = 0,035C^{0.8495}$, the relative discrepancy between the content accepted in GeoPT and the one gained by AEA does not exceed 30% if $Z' \leq 2$. This enables to accept this criterion as meeting the requirements of applied geochemistry programmes.